Über
Farbe und Konstitution der p-Oxyazoverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

vorgelegt von

Ernst Köppe

aus **Gera** (Reuß j. L.).

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1909.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Hantzsch und Beckmann.

Leipzig, den 9. Februar 1909.

Der Procancellar.

Köster.

Meinen Eltern.

Nachstehende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor Dr. A. Hantzsch,

sage ich an dieser Stelle meinen wärmsten Dank für das große Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, wie auch für das mir bewiesene Wohlwollen.

Ebenso bin ich

Herrn Dr. phil. H. Gorke

für die freundliche Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit zu besonderem Danke verpflichtet.

Inhaltsangabe.

	Seite
Einleitung	9
I. Chemischer Teil	13
a) Ammoniakreaktion	13
b) Bestimmung der Hydrolyse nach Farmer	16
c) Versuche mit Dimethylsulfat	17
II. Optischer Teil	19
a) Allgemeines	19
b) Experimentelles	20
1. Apparatives	20
2. Darstellung und Messung der Präparate	24
α) Azobenzol und Oxyazobenzol	24
β) Alkylderivate	26
γ) Acylderivate	8
δ) Salze	29
3. Messungen in 50% Alkohol	32
4. Einfluß des Lösungsmittels	33
5. Nachweis der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes	34
c) Zusammenstellung und Diskussion	35
Anhang: Über die beiden Stereoisomeren des Benzolazoresorcins	41

Einleitung.

Die Konstitution der Oxyazokörper ist, seit Zincke[1]) gefunden hatte, daß das sogenannte Benzolazo-α-naphtol $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ auch aus Phenylhydrazin und α-Naphtochinon entsteht und hiernach als Naphtochinonphenylhydrazon $C_6H_5NH \cdot N : C_6H_4 : O$ erscheint, lange eine Streitfrage gewesen.

Seitdem ist diese Frage von den verschiedenen Forschern verschieden behandelt und verschieden beantwortet worden.

Goldschmidt und seine Schüler[2]) versuchten durch Anlagerung, speziell von Phenylisocyanat, an die Ester der Oxyazoverbindungen und spätere Spaltung der Anlagerungsprodukte durch Reduktion, aus den erhaltenen Spaltungsprodukten Schlüsse auf die Konstitution der Oxyazokörper zu ziehen. Mc. Pherson[3]) schließt aus dem Ausbleiben aller Reaktionen, die ein Chinonsauerstoff geben muß, auf den Phenoltypus, Noelting[4])

[1]) Berl. Ber. **17**, 3026 (1884).

[2]) Goldschmidt u. Rosell, Berl. Ber. **23**, 487 (1890); Goldschmidt u. Brubacher, Berl. Ber. **24**, 2300 (1891); Goldschmidt u. Pollak, Berl. Ber. **25**, 1324 (1892).

[3]) Berl. Ber. **28**, 2414 (1895).

[4]) Berl. Ber. **24**, 3977 (1891).

stellte Farbversuche an und Auwers und Orton[1]) studierten das kryoskopische Verhalten der Oxyazokörper.

Alle diese Versuche führten zu dem Ergebnis, daß man die o-Oxyazokörper für Hydrazone, und ihre Ester als Phenolabkömmlinge ansah, während man den p-Oxyazoverbindungen und ihren Derivaten den Phenoltypus zuschrieb.

In den letzten Jahren ist man jedoch allgemein zur Ansicht gekommen, daß sowohl o- als p-Verbindungen demselben Typus angehören, nämlich Azophenole sind. Borsche[2]) hat ähnliche Verbindungen wie die Oxyazokörper durch Kuppeln von Chinon mit Semikarbazid dargestellt und schließt aus ihrer bekannten Konstitution und ihren den Oxyazokörpern ähnlichen Verhalten auf den Phenoltypus der Oxyazokörper. Goldschmidt und Loew-Beer[3]) sind jetzt der Ansicht, daß man aus dem Verhalten der acylierten Oxyazobenzole oder der durch Phenylisocyanat erhaltenen Anlagerungsprodukte bei der Reduktion und Spaltung nicht auf die Konstitution der ursprünglichen Verbindungen schließen darf, da, wie schon Mc Pherson gezeigt hat, eine Wanderung der substituierten Gruppe vom Stickstoff zum Sauerstoff und umgekehrt stattfinden kann. Sie kommen zu dem Schluß, daß o- und p-Verbindungen, trotz ihres verschiedenen Verhaltens bei der Reduktion die gleiche Konstitution haben müssen. Schon Meldola[4]) hat darauf aufmerksam

---

[1]) Z. physik. Chem. **21**, 355 (1896).
[2]) Ann. Chem. **334**, 143 (1904)
[3]) Berl. Ber. **38**, 1098 (1905).
[4]) J. Lond. Chem. Soc. **63**, 923 (1893).

gemacht, daß man durch Reduktion und Spaltung der Acylderivate der o-Oxyazokörper Acetanilid bekommt, gleichgültig, ob man von am Stickstoff oder am Sauerstoff acylierten Verbindungen ausgeht, und nimmt zur Erklärung dieser Tatsache eine intermediäre Anhydridbildung an.

Von neueren Arbeiten sind noch zu erwähnen die von Auwers,[1]) Willstätter[2]) und Tuck.[3]) Auch nach ihnen ist den Oxyazokörpern die Phenolformel zuzuschreiben.

Nach Hantzsch und Farmer[4]) sollte Oxyazobenzol auf Grund der abnormen Hydrolyse als p-Chinonphenylhydrazon aufzufassen sein; jedoch ist die abnorme Hydrolyse, wie H. Kaufmann[5]) rechnerisch und Ley und Hantzsch[6]) experimentell zeigten, nicht möglich.

Daher kann man den Stand unserer Kenntnisse über die Konstitution der Oxyazokörper kurz in einem Satze aus einer Arbeit von Willstätter und Veraguth[7]) über die Umlagerung der N-Äther in die O-Äther der Oxyazoverbindungen zusammenfassen: „Nach der Leichtigkeit, mit der die schweren Acyle in den Chinonhydrazonen ihren Ort wechseln und den weiten Weg vom zweiten Stickstoffatom zum p-Sauerstoff wandern, ist es wahrscheinlich, daß auch das Chinonphenylhydrazon selbst große Neigung zur Umlagerung zeigen wird."

[1]) Berl. Ber. **40,** 2159 (1907); **41,** 403 (1908).
[2]) Berl. Ber. **40,** 1432 (1907).
[3]) J. Lond. Chem. Soc. **91,** 450 (1907).
[4]) Berl. Ber. **32,** 3089 (1899).
[5]) Berl. Ber. **37,** 2468 (1904).
[6]) Berl. Ber. **39,** 3149 (1906).
[7]) Berl. Ber. **40,** 1432 (1907).

Die freien Oxyazokörper sind demnach als Phenole aufzufassen.

Die nachstehende Arbeit wurde in der Absicht unternommen, auch einen Beitrag zur Frage der Konstitution der Oxyazokörper, speziell der p-Verbindungen, zu liefern. Da die im ersten Teil angegebenen chemischen Methoden versagten und ich keine Resultate erhielt, um Schlüsse auf die Konstitution der Oxyazokörper ziehen zu können, so lag es nahe, durch Versuche auf optischem Wege zum Ziele zu gelangen. Hierzu boten Arbeiten von Hartley[1]) und Baly und Desch[2]), sowie die Arbeit von Hantzsch und Glover[3]) über die Veränderung der Farben bei konstitutiv unveränderlichen Stoffen die nötigen Grundlagen.

Gleichzeitig erschien es zweckmäßig, die von Hantzsch und Glover erhaltenen Resultate nachzuprüfen und zu erweitern, da die Ergebnisse dieser Arbeit, daß nämlich die Farbintensität bei Acyl- und Alkylderivaten annähernd proportional dem Molekulargewicht zunimmt, der Chromophortheorie von O. N. Witt widerspricht. Da man nun nach Versuchen von Hartley schließen mußte, daß sich die farbändernden Einflüsse besonders im Violetten zeigen würden, so wurden quantitative Absorptionsmessungen bei Licht verschiedener Wellenlänge und speziell im brechbarsten Teile des Spektrums ausgeführt.

[1]) Kayser, Handbuch der Spektroskopie, III. Bd.
[2]) J. Lond. Chem. Soc. **89** (1906).
[3]) Berl. Ber. **39**, 4153 (1906).

I. Chemischer Teil.

Die Untersuchung stellte sich zunächst das Problem, festzustellen, ob Substitutionen im Benzolazophenol dessen Eigenschaften in verschiedener Weise beeinflussen, je nachdem sie im Benzolrest oder im Phenolrest vorhanden sind, und ob hieraus auf den Hydrazon- oder den Phenoltypus geschlossen werden kann.

Zunächst wurde der Einfluß von positiven und negativen Gruppen auf die Stärke des Oxyazobenzols untersucht, und zwar anfangs nach der

a) Ammoniakreaktion.

Da Oxyazobenzol in toluolischer Lösung mit trockenem Ammoniak keine Fällung gibt, so versuchten Hantzsch und Dollfus[1]) durch Verteilungsversuche zwischen Luft und ammoniaktoluolischer Lösung von Oxyazobenzol in einem von ihnen angegebenen Apparate die Menge des gebundenen Ammoniaks zu bestimmen und daraus einen Schluß auf die Konstitution des Oxyazobenzols zu ziehen.

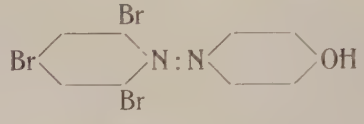
Ich versuchte nun aus der größeren oder kleineren Menge Ammoniak, die durch substituierte Oxyazobenzole

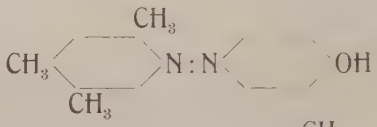
[1]) Berl. Ber. **35**, 226 (1902).

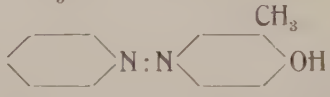
unter gleichen Bedingungen zurückgehalten wird, den Einfluß dieser Substitution festzustellen.

Untersucht wurden:

Benzolazodibromphenol

Tribrombenzolazophenol 

Pseudocumolazophenol 

Benzolazo-o-kresol 

p-Toluolazophenol

Leider eignet sich die Methode nach Hantzsch und Dollfus nicht hierzu. Denn die Differenz der für die einzelnen Verbindungen gefundenen Mengen zurückgehaltenen Ammoniaks liegen innerhalb der Versuchsfehler.

Dollfus gibt an, daß der Fehler, der durch Zurückbleiben von toluolischer Lösung im Scheidetrichter bedingt ist, nur 1% der Toluollösung betrage. Ich habe jedoch in den seltensten Fällen, trotz sehr vorsichtigen Arbeitens, einen so geringen Fehler beobachten können. Meistens schwankte derselbe zwischen 2 und 4%, aber auch erheblich größere Abweichungen kommen vor. Und gerade dieses Schwanken beeinflußt die Messung mehr,

als wenn der Fehler noch größer, aber konstant gewesen wäre.

Dann kam es darauf an, daß der Luftraum über dem Toluol im Scheidetrichter möglichst bei allen Untersuchungen gleich bleibt; das kann jedoch mit dem Verschluß durch einen Gummistopfen nicht erreicht werden.

Und nimmt man auch den dadurch bedingten Fehler bei der geringen Menge vorhandenen Ammoniaks als sehr gering an, so kommt er doch bei der Summation aller Fehler wohl in Betracht.

Der größte Fehler dieser Methode kann jedoch durch falsche Ablesungen bei der Titration verursacht werden.

So berechnet sich der Fehler, der durch eine um 0,05 ccm $\frac{n}{10}$-Salzsäure falsche Ablesung bedingt ist, bei einer angewandten Substanzmenge von 0,0500 g Trimethylazophenol auf 2,6% des Endresultates. (Verdünntere, etwa $\frac{n}{50}$- oder $\frac{n}{100}$-HCl kann nicht angewandt werden, da man sonst keinen scharfen Umschlag beim Titrieren erhält. Größere Substanzmengen würden einen noch größeren Scheidetrichter und größere Konzentration des Ammoniaks im Toluol bedingen.) Nun ist aber ein Fehler von nur 0,05 ccm $\frac{n}{10}$-Salzsäure bei der Schwierigkeit der Titration und den durch Entweichen von Ammoniak oder Hängenbleiben von toluolischer Lösung an den Wandungen des Scheidetrichters bedingten anderen Fehlern nicht nur sehr leicht möglich, sondern viel zu klein angenommen. Und das Resultat, daß man auf diese Weise erhält, wäre um 5—10% falsch.

Man ersieht hieraus, daß diese Methode für die beabsichtigten Messungen nicht in Betracht kommen konnte.

b) Die Bestimmung der Hydrolyse nach Farmer.

Da nach der angeführten Methode keine Resultate erhalten werden konnten, so sollte nunmehr die Hydrolyse der Natriumsalze ein Maß für die Stärke der substituierten Oxyazokörper liefern.

Da die Bestimmung der Hydrolyse des Natriumsalzes von Oxyazobenzol durch Verseifen von Methylacetat wegen der Schwerlöslichkeit des freien Oxyazobenzols in Wasser nach Hantzsch und Farmer[1]) nicht angängig ist, so versuchte ich die Methode von Farmer[2]) zur Bestimmung der Hydrolyse von Salzen schwacher Säuren anzuwenden, wonach die Konzentration der freien Säure beim Verseifungsprozeß aus dem Verteilungskoeffizienten der freien Säure zwischen Benzol und Wasser berechnet wird.

Obgleich sich die Methode für viele schwache Säuren recht gut eignet, gab sie leider bei den substituierten Oxyazokörpern keine guten Resultate, da sich diese Substitutionsprodukte in Wasser noch viel weniger lösen als Oxyazobenzol. Ist der Verteilungskoeffizient von Oxyazobenzol zwischen Wasser und Benzol bei 25° nach Farmer schon rund 540, so beträgt er für die meisten substituierten Oxyazobenzole zirka 1500—2000. Diese Schwerlöslichkeit macht natürlich die Bestimmung des

[1]) Berl. Ber. **32**, 3089 (1899).
[2]) J. Lond. Chem. Soc. **79**, 863 (1901).

Verteilungskoeffizienten und damit auch die daraus berechneten Resultate äußerst ungenau.

Infolgedessen konnte man auch nach dieser Methode keine genauen Werte für die Hydrolyse bekommen.

c) Versuche mit Dimethylsulfat.

Bei diesen Versuchen konnte sich eventuell ein N-Methyläther ergeben, also eine Verbindung, die dem Hydrazontypus entsprechen würde, zumal die dunklen Salzsäureadditionsprodukte des Oxyazobenzols nach Hewitt[1]) wahrscheinlich Chinoide sind.

Es stellten sich jedoch hier sehr große experimentelle Schwierigkeiten ein. Allerdings löste sich Oxyazobenzol in möglichst reinem Dimethylsulfat mit roter Farbe, und man könnte hieraus auf eine Reaktion schließen. Da jedoch Dimethylsulfat nach Decker[2]) durch die geringste Spur von Feuchtigkeit Schwefelsäure bildet, so ließe sich die Rotfärbung durch die Anwesenheit der Schwefelsäure erklären, da sich alle Oxyazokörper in Schwefelsäure rot lösen.

Eine andere Schwierigkeit besteht darin, daß es sehr schwer ist, einen Überschuß von Dimethylsulfat zu entfernen, ohne daß sich das gebildete Anlagerungsprodukt zersetzt. Deshalb wurde nunmehr das sorgfältig im Vakuum destillierte Dimethylsulfat über Bariumkarbonat aufgehoben und zu den Versuchen eine Lösung von Dimethylsulfat in trockenem Benzol von bekanntem

[1]) Berl. Ber. **31,** 2164 (1898).
[2]) Berl. Ber. **38,** 1149 (1905).

Gehalt verwendet. Beim Vermischen gleichmolekularer Lösungen des Oxyazokörpers mit dem Dimethylsulfat fiel dann ein roter Niederschlag aus, der sofort abgesaugt, auf Tonscherben abgepreßt und in den Exsikkator gestellt wurde. Bei der Analyse wurde das rote Pulver entweder nur mit Wasser gekocht oder etwas Natronlauge hinzugegeben, und in dieser Lösung die Schwefelsäure bestimmt. Als Niederschlag blieb jedesmal der ursprüngliche Oxyazokörper zurück.

Die auf diese Weise erhaltenen Resultate waren sehr wenig zufriedenstellend; wenn es auch gelang, unter Beobachtung großer Vorsichtsmaßregeln Kristalle von anderem Aussehen und Schmelzpunkt zu erhalten, so schwankte doch der Schwefelsäuregehalt stets innerhalb weiter Grenzen.

Azobenzol gibt übrigens keine derartige rote Fällung. Auffallend ist, daß während die p-Oxyazokörper sich in Dimethylsulfat mit tief roter Farbe lösen, das Benzolazo-orthokresol immer eine grüne, nicht kristallisierende Lösung gab.

II. Optischer Teil.

a) Allgemeines.

Hantzsch und Glover (l. c.) erhielten bei ihren Messungen bei grünem Thalliumlicht Resultate, die, wenn sie in allen Teilen des Spektrums gültig wären, die Gültigkeit der Auxochromtheorie bei den Azokörpern in Frage stellen würden. Ich maß deshalb die Absorption bei der grünen Hg-Linie ($\lambda = 546\ \mu\mu$), die also eine etwas größere Wellenlänge als das Thalliumgrün ($\lambda = 535\ \mu\mu$) besitzt, vor allem aber auch im blauen und violetten Hg-Licht ($\lambda = 436\ \mu\mu$ und $\lambda = 404\ \mu\mu$), da, wie schon angegeben, nach Hartley[1]) sich die Wirkung auxochromer Gruppen zuerst im violetten Teile des Spektrums zeigt.

Die Resultate, die ich erhielt, sind in voller Übereinstimmung mit der Auxochromtheorie, indem ich den von ihr verlangten Einfluß der Gruppen OH, O-Alkyl, O-Acyl und O-Me bestätigen konnte.

Es zeigte sich aber auch, daß der Einfluß des Lösungsmittels auf die Farbe und Absorption recht bedeutend ist. Inzwischen haben Gorke und Staiger[2])

[1]) Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. III.
[2]) Berl. Ber. **41**, 1156 (1908).

auch Messungen von geschmolzenen Oxyazoverbindungen ausgeführt.

Die Messung ergaben aber auch aus dem analogen Verlauf der Absorptionskurven, daß man dem Oxyazobenzol die gleiche Konstitution wie seinen Estern zuschreiben muß. Und da Mc Pherson[1]) nachgewiesen hat, daß die von ihm dargestellten Stickstoffester nicht identisch sind mit den von mir untersuchten Sauerstoffestern, so muß man dem Oxyazobenzol den Phenoltypus zuerkennen.

Auch die Salze von Oxyazobenzol sind, obwohl ihre Lösungen viel intensiver farbig sind als die des freien Oxyazobenzols und seiner Ester, ebenfalls echte Oxyazobenzolsalze.

Zu denselben Resultaten ist inzwischen auch Tuck[2]) mit Hilfe der photographischen Methode gelangt.

b) Experimenteller Teil.

1. Apparatives.

Zur quantitativen Messung der Absorption benutzte ich ein Königsches Spektralphotometer in der Verbesserung von Martens und Grünbaum.[3])

Die Ablesung der Winkel geschah in der von Martens und Grünbaum beschriebenen Weise in allen vier Quadranten.

Als Lichtquelle diente eine Uviollampe von Schott und Genossen in Jena und eine Wasserstoffröhre, die

[1]) Berl. Ber. **28**, 2414 (1895).
[2]) J. Lond. Chem. Soc. **91**, 450 (1907).
[3]) Ann. d. Phys. **12**, 984 (1903).

mit einem ziemlich kräftigen Induktionsapparate betrieben wurde.

Zur Nachprüfung der Gloverschen Werte konstruierte ich eine Spektrallampe, in der nach der Beckmannschen[1]) Methode verdampftes Thallochlorid in die Flamme gesaugt wurde, und erhielt dabei eine ruhige helle Thalliumflamme, die sich bedeutend besser eignete als die von Glover angewandte Vorrichtung. Da es ziemlich schwierig war, eine derartige Thalliumflamme zu erhalten, so möge die Methode hier kurz angegeben werden. Der U-förmige Teil des Beckmannschen Zerstäubers wurde durch eine Kugelröhre aus schwer schmelzbarem Glas ersetzt, das Thallochlorid in die Kugel gebracht und mit einer kleinen Bunsenflamme erhitzt; die sublimierenden Dämpfe wurden in die Flamme gesaugt und erzeugten so die gewünschte Flammenfärbung.

Da die Röhrenlänge einen Einfluß auf die Absorption zu haben schien, so wurden hierüber orientierende Versuche angestellt. Dieselben ergaben, daß der Einfluß der Röhrenlänge bei den gelben Lösungen der untersuchten Stoffe im Blauen und Violetten gering ist, im Grünen dagegen größer.

Müller[2]) hat bei Untersuchungen blauer Lösungen allerdings das Gegenteil gefunden. Es liegt bei seinen Messungen das Absorptionsminimum im blauen, bei den von mir untersuchten Körpern jedoch im gelben Teil

---

[1]) Z. phys. Chem. **57**, 641 (1907).
[2]) Ann. d. Phys. **13**, 515 (1906).

des Spektrums. Es scheint also die Absorption durch die Röhrenlänge und zwar nur im Absorptionsminimum beeinflußt zu werden. Dieser scheinbare Widerspruch mit dem Beerschen Gesetz klärt sich jedoch auf durch die Annahme, daß bei der geringen Dispersion des Prismas im Apparate auch noch anderes Licht, als das der eingestellten Wellenlänge ins Gesichtsfeld kommt und gemessen wird. Es kommt also beim Quecksilberlicht gelbes und grünes Licht ins Gesichtsfeld. Dadurch wird der Extinktionskoeffizient kleiner, da das gelbe Licht weniger absorbiert wird als das grüne. Diese Überlegung wird bestätigt durch folgende Messung:

a) Messung für grünes Hg-Licht ($\lambda = 546\,\mu\mu$).

Azobenzol in Alkohol; $v = 1000$.

Röhrenlänge	Extinktionskoeffizient
12 ccm	0,0115
24 ccm	0,0083.

Die blaue und violette Hg-Linie liegen im Spektrum weiter auseinander, so daß nur das Licht der eingestellten Wellenlänge ins Gesichtsfeld kommt. Und wäre das auch nicht der Fall, so würde doch hier im Absorptionsmaximum keine Aufhellung des Gesichtsfeldes eintreten, da die Intensität dieses Lichtes anderer Wellenlänge bei der starken Absorption derartig geschwächt wird, daß sie praktisch gleich Null ist. Man muß also große Konstanz des Extinktionskoeffizienten im Blauen bei Änderung der Röhrenlänge erwarten. Dies wird durch die Versuche bestätigt.

b) Messungen für blaues Hg-Licht ($\lambda = 436\,\mu\mu$).

Azobenzol in Alkohol v = 1000.

Röhrenlänge	Extinktionskoeffizient
2 cm	0,69
1 cm	0,69

Im ersten Falle hatte sich die Röhrenlänge von 12 cm auf 24 cm geändert; gleichzeitig nahm der Extinktionskoeffizient von 0,0115 bis 0,0083 ab. Im zweiten Falle nahm die Röhrenlänge von 2 cm bis 1 cm ab, der Extinktionskoeffizient blieb konstant. Beide Male hatte sich die Röhrenlänge um 100 % geändert; die dadurch bedingte Änderung des Extinktionskoeffizienten betrug einmal 27 %, das andere Mal 0 %.

Um diesen Fehler möglichst auszuschalten, wurde im Grünen nur bei ganz engem Spalt gemessen.

Um nun möglichst streng vergleichbare Resultate zu erhalten, habe ich in allen Fällen bei gleicher Konzentration ($\frac{n}{1000}$) gemessen, ebenso nur in einem Lösungsmittel, Benzol. Auch wurde, um die Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der Röhrenlänge auszuschalten, bei Messungen im gleichen Licht immer dieselbe Röhrenlänge gewählt. Die mittlere Versuchstemperatur betrug 20°. Abweichungen von der Versuchstemperatur um mehrere Grade sind wegen des geringen Temperaturkoeffizienten bedeutungslos.

Die Farben der benutzten Linien und ihre Wellenlängen sind folgende:

Grün (Hg) = 546 $\mu\mu$
Blaugrün (H) = 486 $\mu\mu$
Blau (Hg) = 436 $\mu\mu$
Violett (Hg) = 404 $\mu\mu$.

Die zur Anwendung kommende Formel zur Berechnung des Extinktionskoeffizienten ε war die von Grünbaum und Martens angegebene:

$$\varepsilon = \frac{\log \operatorname{tg} \alpha_1 - \log \operatorname{tg} \alpha_2}{d}$$

worin α_1 und α_2 die abgelesenen Winkel und d die Röhrenlänge bedeutet.

Die zur Verwendung kommenden Substanzen wurden auf das Sorgfältigste gereinigt. Sie wurden, nachdem sie durch Umkristallisieren den richtigen Schmelzpunkt hatten, noch mindestens 4–5 Mal mit Zusatz von reinster Knochenkohle umkristallisiert, bis die optische Untersuchung eine Konstanz des Extinktionskoeffizienten ergab. Ich habe mich durch Versuche überzeugt, daß der Zusatz von Knochenkohle beim Umkristallisieren keinen Einfluß auf den Extinktionskoeffizienten hat, denn durch Umkristallisieren ohne Zusatz von Knochenkohle bekam ich schließlich denselben Wert für den Extinktionskoeffizienten, nur mußte das Umkristallisieren noch öfters wiederholt werden.

2. Darstellung und Messung der Präparate.

α) Azobenzol und Oxyazobenzol.

Azobenzol $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_5$.

Das käufliche Präparat von Kahlbaum wurde gereinigt und mit einem Präparate, das von Glover

stammte, verglichen. Beide Präparate gaben dieselben Werte.

d bezeichnet, wie schon angegeben, in allen folgenden Tabellen die Röhrenlänge in Zentimetern, α_1 und α_2 die nach der Angabe von Martens und Grünbaum erhaltenen Winkel des ersten Quadranten, ε den Extinktionskoeffizienten.

In Benzol; v = 1000.

λ	d	α_1	α_2	ε
546	12	24,35°	46,5°	0,015
486	2	31,50°	39,0°	0,30
436	2	9,00°	73,0°	0,66
404	2	18,88°	58,25°	0,34

p-Oxyazobenzol $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

Auf die übliche Weise aus Diazoniumchlorid durch Kuppeln mit Phenol dargestellt. Durch Lösen in verdünntem Ammoniak und Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure gereinigt.

In Benzol; v = 1000.

λ	d	α_1	α_2	ε
546	12	32,95°	38,35°	0,0072
486	1	26,95°	48,88°	0,35
436	1	14,81°	62,95°	0,87
404	1	27,30°	64,00°	0,60

β) **Alkylderivate.**

p-Oxyazobenzolmethyläther $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$.

Auf die übliche Weise durch Kochen von Oxyazobenzol mit Natriumäthylat und Methyljodid dargestellt.

In Benzol; v = 1000.

λ	d	α_1	α_2	ε
546	12	35,28°	48,43°	0,016
486	1	17,63°	48,00°	0,48
436	1	14,31°	72,50°	1,10
404	1	19,88°	66,50°	0,80

p-Oxyazobenzoläthyläther $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$.

Auf analoge Weise wie der Methyläther dargestellt.

In Benzol; v = 1000.

λ	d	α_1	α_2	ε
546	12	33,19°	44,50°	0,014
486	1	15,88°	46.50°	0,57
436	1	11,94°	71,50°	1,15
404	1	16,63°	67,94°	0,92

p-Oxyazobenzolnormalpropyläther

$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OC_3H_7$.

Noch nicht beschrieben. Wurde analog dem Methyläther erhalten und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Schöne orangerote Nadeln vom Schmelzpunkt 61°.

In Benzol; v = 1000.

λ	d	α_1	α_2	ε
546	12	35,28°	47,10°	0,015
486	1	16,63°	45,80°	0,54
436	1	12,38°	72,50°	1,16
404	1	16,88°	68,88°	0,93

p-Oxyazobenzolnormalbutyläther

$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OC_4H_9$.

Auch noch nicht beschrieben. Wurde analog den anderen Äthern dargestellt und aus verdünntem Alkohol in schönen orangen Blättchen mit starkem Goldglanz vom Schmelzpunkt 67—68° erhalten.

In Benzol; v = 1000.

λ	d	α_1	α_2	ε
546	12	22,50°	33,00°	0,016
486	1	15,88°	46,25°	0,57
436	1	10,13°	71,13°	1,17
404	1	13,38°	65,00°	0,95

p-Oxyazobenzolbenzyläther $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OCH_2C_6H_5$.

Nach den Angaben von Hantzsch und Glover[1]) dargestellt.

In Benzol; v = 1000.

λ	d	α_1	α_2	ε
546	12	30,56°	44,06°	0,018
486	1	17,00°	44,80°	0,51
436	1	11,50°	72,13°	1,18
404	1	15,50°	65,75°	0,90

[1]) l. c.

γ) Acylderivate.

p-Oxyazobenzolformiat konnte leider nicht dargestellt werden.

p-Oxyazobenzolacetat $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OCOCH_3$.

Dargestellt durch Erhitzen von Oxyazobenzol mit Essigsäureanhydrid.

In Benzol; v = 1000.

λ	d	α_1	α_2	ε
546	12	33,00°	41,31°	0,011
486	1	20,38°	39,25°	0,34
436	1	22,50°	59,07°	0,61
404	1	28,63°	52,25°	0,37

p-Oxyazobenzolnormalpropionat

$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OCOC_2H_5$.

Noch nicht beschrieben. Analog dem Acetat dargestellt. Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol mikroskopisch kleine orangegelbe Täfelchen vom Schmelzpunkt 74,5°.

In Benzol; v = 1000.

λ	d	α_1	α_2	ε
546	12	33,44°	48,87°	0,013
486	1	20,50°	39,25°	0,34
436	1	19,80°	61,00°	0,70
404	1	28,00°	52,25°	0,39

p-Oxyazobenzolnormalbutyrat

$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OCOC_3H_7$.

Auch noch nicht beschrieben. Darstellung analog dem Acetat. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, orangefarbige Blättchen mit starkem Glanz. Schmelzpunkt 78°.

In Benzol; v = 1000.

λ	d	α_1	α_2	ε
546	12	31,13°	43,81°	0,017
486	1	18,88°	39,12°	0,37
436	1	18,63°	63,00°	0,77
404	1	26,63°	52,56°	0,42

p-Oxyazobenzolbenzoesäureäther

$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OCOC_6H_5$.

Nach der Baumannschen Reaktion mit Benzoylchlorid dargestellt.

In Benzol; v = 1000.

λ	d	α_1	α_2	ε
546	12	31,29°	42,25°	0,015
486	1	18,63°	41,13°	0,41
436	1	20,63°	59,87°	0,66
404	1	26,75°	51,13°	0,39

δ) **Salze.**

p-Oxyazobenzolammonium $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot ONH_4$ wurde deshalb gewählt, weil es in Benzol löslich ist, also auch in nicht ionisiertem Zustande untersucht werden

konnte. Da es aber nach Hantzsch und Farmer[1]) auch in Benzol partiell in freies Oxyazobenzol und Ammoniak gespalten ist, so wurden auch bei überschüssigem Ammoniak Messungen gemacht.

Die Lösung wurde bereitet, indem ich zur Lösung des Oxyazobenzols eine Lösung von Ammoniak in Benzol von bekanntem Gehalt zufügte.

Oxyazobenzol + 1 Mol. Ammoniak.
In Benzol; v = 1000.

λ	d	α_1	α_2	ε
546	12	36,0°	41,00°	0,0065
436	1	14,0°	65,25°	0,94
404	1	14,5°	65,12°	0,92

Oxyazobenzol + 2 Mol. Ammoniak.
In Benzol; v = 1000.

λ	d	α_1	α_2	ε
546	12	36,0°	42,0°	0,0077
436	1	16,0°	69,0°	0,96
404	1	15,0°	70,0°	1,01

Oxyazobenzol + 150 Mol. Ammoniak.
In Benzol; v = 1000.

λ	d	α_1	α_2	ε
546	12	35,5°	43,00°	0,0098
436	1	11,5°	74,25°	1,24
404	1	5,0°	84,00°	2,01

[1]) Berl. Ber. **32**, 3089 (1899).

p-Oxyazobenzoltrimethylammonium

$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot ON(CH_3)_3H$.

Die Lösung wurde analog der des Ammoniumsalzes hergestellt.

Oxyazobenzol + 1 Mol. Trimethylamin.

In Benzol; v = 1000.

λ	d	α_1	α_2	ε
546	12	27,0°	30,0°	0,005
486	1	12,5°	63,5°	0,96
404	1	11,5°	63,0°	0,98

Oxyazobenzol + 2 Mol. Trimethylamin.

In Benzol; v = 1000.

λ	d	α_1	α_2	ε
546	12	26,0°	31,0°	0,0076
486	1	13,0°	65,5°	0,98
404	1	11,0°	67,0°	1,08

Oxyazobenzol + 4 Mol. Trimethylamin.

In Benzol; v = 1000.

λ	d	α_1	α_2	ε
546	12	28,0°	33,0°	0,0072
486	1	11,0°	67,0°	1,08
404	1	7,0°	72,5°	1,41

Man sieht, daß mit wachsendem Überschuß an Ammoniak und Trimethylamin der Extinktionskoeffizient

zunimmt, also die Spaltung in freies Oxyazobenzol und Ammoniak abnimmt; infolgedessen tritt die auxochrome Wirkung der Salzbildung mehr hervor.

3. Messungen in 50%igem Alkohol.

Um die Wirkung eines dissoziierenden Lösungsmittels mit der des Benzols vergleichen zu können, untersuchte ich die Oxyazokörper in wässrigem 50%igem Alkohol, da sie sich in reinem Wasser zu wenig lösen.

Auch hier blieb die Konzentration 0,001 normal und die Röhrenlänge dieselbe wie bei den Messungen in Benzol.

Die erhaltenen Resultate zeigen denselben Unterschied von Alkyl- und Acylverbindung wie in Benzol.

Azobenzol.

λ	d	α_1	α_2	ε
546	12	39,0°	47,0°	0,01
486	1	16,5°	64,5°	0,85
404	1	21,88°	56,0°	0,57

p-Oxyazobenzoläthyläther.

λ	d	α_1	α_2	ε
546	12	37,5°	48,0°	0,013
486	1	6,13°	78,0°	1,68
404	1	6,63°	80,63°	1,72

p-Oxyazobenzolacetat.

λ	d	α_1	α_2	ε
546	12	37,5°	47,0°	0,012
486	1	14,63°	68,0°	0,88
404	1	19,25°	60,38°	0,70

4. Einfluß des Lösungsmittels.

Um möglichst einfache Versuchsbedingungen zu schaffen, wurde nur Azobenzol, als konstitutiv gänzlich unveränderlich, wieder in 0,001 normaler Lösung, mit den gleichen Röhrenlängen wie bei den anderen Messungen untersucht.

Als Lösungsmittel wurde Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform wegen ihres Chlorgehaltes und Amylen wegen seiner Doppelbindungen gewählt.

Azobenzol in Tetrachlorkohlenstoff.

$v = 1000$.

λ	d	α_2	α_2	ε
546	12	35,5°	51,0°	0,02
486	1	20,0°	55,88°	0,61
404	1	28,5°	49,25°	0,33

Azobenzol in Chloroform.

$v = 1000$.

λ	d	α_1	α_2	ε
546	12	38,75°	48,0°	0,012
486	1	18,0°	62,0°	0,76
404	1	25,25°	52,12°	0,44

Azobenzol in Amylen.
v = 1000.

λ	d	α_1	α_2	ε
546	5	39,13°	43,13°	0,012
486	1	22,0°	55,0°	0,55
404	1	28,5°	49,0°	0,33

Man sieht aus diesen Messungen, wie unregelmäßig der Einfluß des Lösungsmittels ist. Besonders auffällig ist er im Blau. Aber gleichzeitig zeigt sich auch, daß Doppelbindungen des Lösungsmittels keine farbvertiefende Wirkung ausüben.

5. Nachweis der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes.

Um die gefundenen Resultate unabhängig von der Konzentration zu machen, war es nötig, die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes auch für die 3 Quecksilberlinien und die grüne Wasserstofflinie zu beweisen, da ja danach $\frac{\varepsilon}{c}$ = Konst. ist.

Hantzsch und Glover haben die Gültigkeit dieses Gesetzes für Azokörper für die Linie des Thalliumlichtes schon an einer großen Anzahl von Messungen nachgewiesen.

Da nun die Absorption, wie gezeigt, im Grünen von der Röhrenlänge abhängig ist, so habe ich das Mittel aus allen bei verschiedenen Röhrenlängen gefundenen Werten genommen; die nachstehende Tabelle zeigt, daß das Beersche Gesetz selbst über ein so großes Intervall wie von 0,0001 normal bis 0,002 normal immer noch angenähert gilt.

Azobenzol in Benzol.

	$\frac{n}{10000}$	$\frac{n}{1000}$	$\frac{n}{500}$
Gelbgrün (Hg) $\lambda = 546\ \mu\mu$	15	15	15
Blaugrün (H) $\lambda = 486\ \mu\mu$	320	305	300
Blau (Hg) $\lambda = 436\ \mu\mu$	650	655	645
Violett (Hg) $\lambda = 404\ \mu\mu$	350	340	—

c) Zusammenstellung und Diskussion.

Zur besseren Übersicht mögen hier nochmals sämtliche Resultate angegeben werden, und zwar nicht als Extinktionskoeffizienten, sondern als von der Konzentration unabhängige Absorptionskonstanten $= \frac{\varepsilon}{c}$.

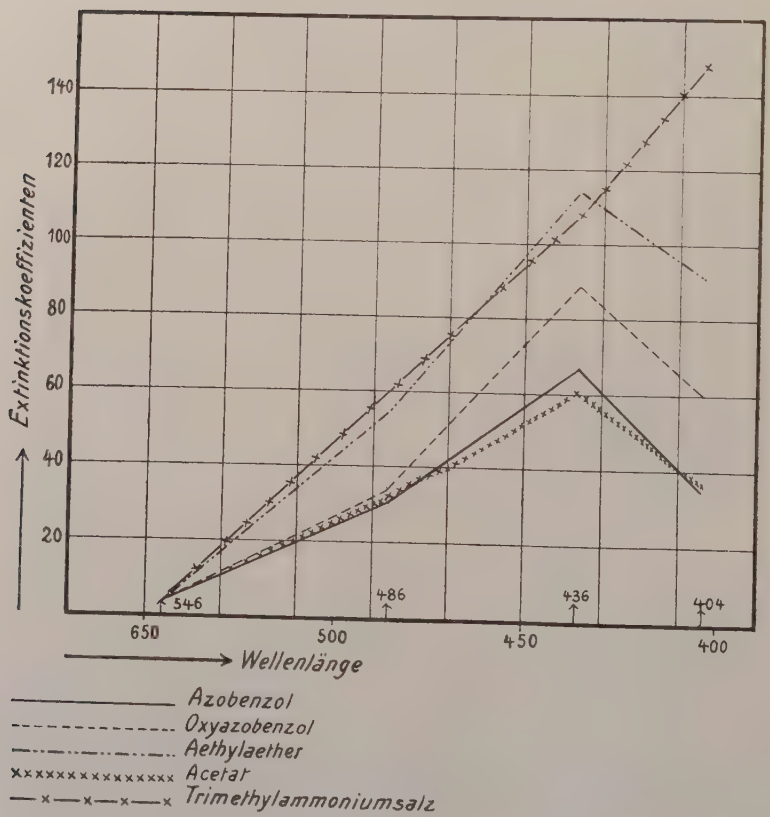
In Benzol; v = 1000.

Mol.-Gew.		546 $\mu\mu$ grün	486 $\mu\mu$ blaugrün	436 $\mu\mu$ blau	404 $\mu\mu$ violett
182	Azobenzol	15	310	660	340
198	Oxyazobenzol	7	350	870	600
212	Methyläther	16	480	1100	800
226	Äthyläther	14	570	1150	920
240	Propyläther	15	540	1160	930
254	Butyläther	16	570	1170	950
288	Benzyläther	18	510	1180	900
240	Essigsäureäther	11	340	610	370
254	Propionsäureäther	13	340	700	390
268	Buttersäureäther	17	370	770	420
302	Benzoësäureäther	15	410	660	390
	Ammoniumsalz	7	—	1240	2010
	Trimethylaminsalz	7	—	1080	1410

Um eine derartige Tabelle anschaulicher zu machen, empfiehlt es sich, die darin verzeichneten Werte in Form einer Kurve zu zeichnen.

Nimmt man als Koordinaten die Extinktionskoeffizienten und die Wellenlängen, so erhält man folgendes Bild (I).

Figur I.



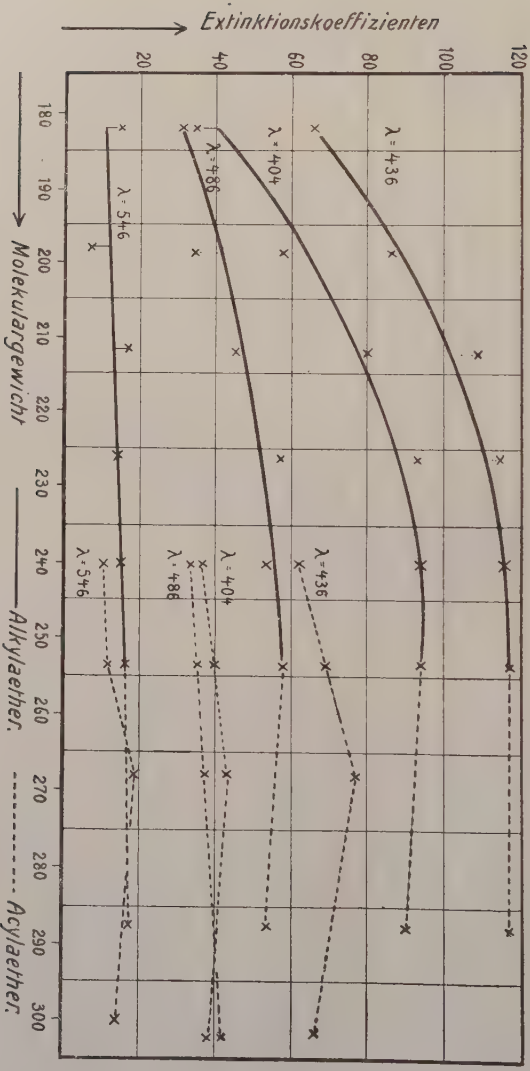
Es sind hier, um das Bild nicht zu unübersichtlich zu machen, nicht alle untersuchten Oxyazoderivate aufgenommen worden, sondern nur von jeder Gruppe ein Vertreter. Die Alkylderivate gruppieren sich demnach um den Äthyläther, und die Acylderivate um das Acetat, während Oxyazobenzol und Azobenzol zwischen beiden Gruppen liegen.

Will man jedoch die Abhängigkeit zeigen, in der Extinktionskoeffizient und Molekulargewicht zu einander stehen, so muß man, wie es in Figur II geschehen ist, als Koordinaten Extinktionskoeffizient und Molekulargewicht wählen.

Figur I zeigt, daß der Verlauf sämtlicher Kurven ziemlich analog ist, so daß man also auf gleiche Konstitution aller dieser Verbindungen als wahre Oxyazokörper schließen muß. Eine Ausnahme davon würde vielleicht das Trimethylaminsalz machen, dessen Kurve kein Maximum zeigt, also eine andere Konstitution haben könnte. Jedoch muß man annehmen, daß das Maximum nach dem Ultraviolett hin verschoben ist und deshalb nicht mehr gemessen werden kann. Tatsächlich zeigt auch eine Kurve des Natriumsalzes, die von Tuck[1]) aus photographischen Aufnahmen der Absorption im Ultraviolett nach der von Hartley angegebenen Art gezeichnet wurde, dasselbe Band wie die Ester, nur um zirka 70 $\mu\mu$ nach dem Ultraviolett verschoben. Nun hat zwar Tuck als Lösungsmittel Alkohol genommen, aber man kann nicht annehmen, daß das Trimethylsalz in Benzol eine andere Konstitution als das Natriumsalz in Alkohol hat.

[1]) J. Lond. Chem. Soc. **89**, 449 (1907).

Figur II.


Extinktionskoeffizienten
120
100
80
60
40
20
λ = 436
λ = 404
λ = 486
λ = 546
180
190
200
210
220
230
240
250
260
270
280
290
300
Molekulargewicht
Alkylaether.
Acylaether.

Wie die Auxochromtheorie erwarten läßt, verlaufen die Kurven in der Reihenfolge Azobenzol, Oxyazobenzol, Alkyläther, indem besonders im Blauen die auxochrome Wirkung der Gruppen OH und OCH_3 durch die größere Absorption bestätigt wird. Ebenso zeigt sich die bathochrome Wirkung der $COCH_3$-Gruppe dadurch, daß die Absorption der Acylverbindungen geringer ist als die von Azobenzol.

Etwas mehr zeigt Figur II. Man ersieht hieraus nicht nur wieder deutlich, daß Alkyl- und Acylverbindungen zwei verschiedenen Reihen angehören, sondern auch, daß die Verbindungen mit einem neuen Benzolkern, also der Benzyläther und das Benzoat herausfallen, so daß man auch für sie besondere Reihen annehmen muß.

Sehr deutlich erkennt man wiederum die farbaufhellende Wirkung der Acyle, die von der Auxochromtheorie gefordert wird, an der viel geringeren Absorption.

Weiter bringt das Kurvenbild zum Ausdruck, daß mit Zunahme des Molekulargewichtes auch die Absorption zunimmt, und zwar von Azobenzol zum Oxyazobenzol und von da zum Methyläther sehr deutlich, von da an schwächer. Aber die Beobachtung von Hantzsch und Glover, daß die Zunahme der Absorption annähernd proportional der Zunahme des Molekulargewichtes ist, gilt nur für homologe Reihen.

Den etwas anderen Verlauf der Kurven der Acylverbindungen kann man wohl ihrem anderen Verhalten dem Lösungsmittel gegenüber zuschreiben, dessen Einfluß überhaupt noch nicht geklärt ist. Daß die Acylverdindungen

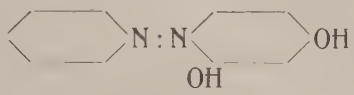
sich anders verhalten wie die Alkylverbindungen, habe ich auch beim Befeuchten mit konzentrierter Salzsäure beobachten können. Oxyazobenzol und seine Alkylverbindungen gaben dabei sofort Rotfärbung, die Acylverbindungen jedoch nicht.

Die Zusammenfassung ergibt folgende Resultate:

1. Oxyazobenzol, seine Alkyl- und Acylderivate haben gleiche Konstitution und sind Azoverbindungen.
2. Durch Einführen der Hydroxylgruppe, sowie von Alkyl- und Acylgruppen in Azobenzol zeigt sich die von der Auxochromtheorie verlangte Änderung der Farbe.
3. Die Tiefe der Farbe nimmt in homologen Reihen mit dem Molekulargewicht zu.

Anhang.

Über die beiden sogenannten Isomeren des Benzolazoresorcins.



Das Benzolazoresorcin wurde zuerst von Typke[1]) dargestellt und später von Wallach und Fischer[2]) genauer untersucht. Der Schmelzpunkt des anscheinend reinen Körpers wurde aber von den verschiedenen Bearbeitern verschieden gefunden, und zwar zwischen 160° und 170° schwankend. Baeyer und Jaeger[3]) geben an 166°, Wallach und Fischer[4]) 167—168°, Meyer und Kreis[5]) 165° und Liebermann und Kostanecki[6]) 168°.

Dies veranlaßte Will und Pukall[7]), nach der Ursache dieser Abweichungen zu forschen; sie fanden, daß das reine Benzolazoresorcin in zwei Modifikationen zu

---

[1]) Berl. Ber. **10,** 1577 (1877).
[2]) Berl. Ber. **15,** 2816 (1882).
[3]) Berl. Ber. **8,** 151 (1875).
[4]) Berl. Ber. **15,** 2816 (1882).
[5]) Berl. Ber. **16,** 1329 (1883).
[6]) Berl. Ber. **17,** 877 (1884).
[7]) Berl. Ber. **20,** 1119 (1887).

erhalten ist, einer dunkel- und einer hellroten, mit den Schmelzpunkten 170° und 161°. Die dunkelrote, höher schmelzende Modifikation wird in kurzen dunkelroten Nadeln erhalten, wenn man eine konzentrierte alkoholische Lösung des Azokörpers in der Hitze mit Wasser fällt. Löst man jedoch eine kleine Menge Azokörper in einer großen Menge sehr verdünntem heißen Alkohol (3 g in $^3/_4$ l 35—40%igem Alkohol) und läßt langsam erkalten, so erhält man die hellrote Modifikation in langen rotgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 161°. Die beiden Modifikationen lassen sich nach Will und Pukall durch veränderte Kristallisationsbedingungen leicht in einander überführen. Orndorff und Thébaud[1]) versuchten nun neuerdings, diese beiden Modifikationen durch Stereoisomerie zu erklären. Da sie beim Stehenlassen im Exsikkator und beim Erhitzen auf 110°—120° keinen Gewichtsverlust bekamen, so glaubten sie annehmen zu dürfen, daß keine Hydrate vorlägen.

Bei der Darstellung des Acetylderivats und des Monoäthyläthers erhielten sie aus beiden Modifikationen identische Stoffe, beim Umkristallisieren aus 35% Alkohol jedoch zwei verschiedene Derivate, deren Schmelzpunkte einmal um 2°, das andere Mal um 1° verschieden war. Der Unterschied in Kristallform und Farbe war etwas deutlicher, indem sie einmal das Acetat in rötlichgelben, das andere Mal in gelben Kristallen und den Äthyläther einmal in bräunlichroten, das andere Mal in rotgelben Nadeln erhielten.

---

[1]) Am. Chem. J. **26**, 161 (1901).

Ein Unterschied von 1—2° im Schmelzpunkt kann wohl schwerlich als Kriterium einer Veränderung angegeben werden, und ist wie der Unterschied in der Farbe nur dem Lösungsmittel zuzuschreiben, da sie ja auch den Schmelzpunkt beider Formen der Azoverbindung aus reinem Benzol umkristalliert bei 170° angeben.

Es lag nun die Vermutung nahe, daß eine Atomverschiebung stattgefunden haben konnte in der Weise, daß die eine Modifikation ein Phenolderivat, die andere ein Chinonderivat sei, und es sollte die Herstellung von Salzen, speziell des Ammoniumsalzes in benzolischer Lösung, Aufschluß über eine eventuelle Umlagerung geben.

Zu diesem Zwecke wurden beide Modifikationen des Azokörpers in Benzol gelöst und trockenes Ammoniak eingeleitet. Es fiel aus beiden Lösungen ein rötlichgelber Niederschlag, der abfiltriert und auf Tonscherben abgepreßt wurde. Um den Oxykörper aus dem Salz wieder zu erhalten, wurde bei dem einen Teil beider Präparate das Ammoniak durch Erhitzen im Trockenschrank auf 100°, bei dem anderen durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure entfernt.

Es ergab sich dabei, daß man durch Entfernen des Ammoniaks aus dem aus beiden Modifikationen erhaltenen rötlichgelben Ammoniaksalze durch Erhitzen im Trockenschrank immer die dunkle, d. h. die höher schmelzende Modifikation, beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure jedoch die hellere, niedrig schmelzende erhielt, wie nachstehende Übersicht zeigt:

I. Salz aus der dunklen Modifikation mit Ammoniak aus Benzol gefällt. Gelbrotes Pulver:

a) im Trockenschrank auf 100° erhitzt. Ziegelrotes Pulver, Fp. 168°—169°;

b) mit verdünnter Salzsäure gefällt. Gelbrotes Pulver, Fp. 162°—163°

II. Salz aus der hellen Modifikation mit Ammoniak aus Benzol gefällt. Gelbrotes Pulver:

a) im Trockenschrank auf 100° erhitzt. Ziegelrotes Pulver, Fp. 169°—170°;

b) mit verdünnter Salzsäure gefällt. Gelbrotes Pulver, Fp. 163°—164°.

Um den Einfluß der Temperatur festzustellen, wurde aus der Lösung beider Modifikationen in verdünnter Natronlauge der freie Oxykörper einmal in der Siedehitze, das andere Mal bei 0° mit verdünnter Essigsäure gefällt. Und ich erhielt beim Fällen in der Hitze aus der Lösung beider Modifikationen stets die dunkle höher schmelzende, bei tiefer Temperatur jedoch die helle niedrig schmelzende Form, wie folgende Übersicht zeigt:

I. Dunkle Modifikation in NaOH gelöst, mit Essigsäure gefällt:

a) bei 100° Fp. 166°—167°,

b) bei 0° Fp. 163°.

II. Helle Modifikation in NaOH gelöst, mit Essigsäure gefällt:

a) bei 100° Fp. 169°—170°,

b) bei 0° Fp. 162°.

Auch durch Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln war es mir nicht möglich, die eine Modifikation in die andere überzuführen, sondern es wurde mit ziemlicher Konstanz ein Schmelzpunkt von 167°—168° gefunden.

Lösungsmittel	Fp. der hellroten Modifikation nach d. Umkristallisieren	Fp. der dunkelroten Modifikation nach d. Umkristallisieren
Absoluter Alkohol	167°—168°	167°—168°
Benzol	166°—167°	167°—168°
Aceton	167°—168°	167°—168°
Essigäther	166°—167°	167°—168°

Diese Versuche wiesen darauf hin, daß in der tiefer schmelzenden Modifikation wahrscheinlich eine wasserhaltige Form der höher schmelzenden, wie sie Hewitt und Pope[1]) für Oxyazokörper angeben, vorliegt, und die folgenden Versuche bezweckten, die tieferschmelzende in die höher schmelzende Form überzuführen.

Es zeigte sich dabei, daß der Schmelzpunkt nach längerem Erhitzen auf 110°—120° von 160°—169° gestiegen war, während gleichzeitig ein Gewichtsverlust konstatiert werden konnte. Zur Kontrolle wurde auch die höher schmelzende Form auf 110°—120° erhitzt, ohne daß sich der Schmelzpunkt geändert hätte.

I. Angewandt 0,3250 g niedrig schmelzende Modifikation, Fp. 161°, nach mehrstündigem Erhitzen auf 110°—120°: 0,0088 g Gewichtsverlust, gleich 2,7%, entsprechend $^1/_3$ Mol. H_2O. Fp. nach dem Erhitzen 168°—169°.

[1]) Berl. Ber. **31**, 2114 (1898).

Da Orndorff und Thébaud keinen Gewichtsverlust beim Erhitzen fanden, so ist wohl anzunehmen, daß sie mit so kleinen Mengen arbeiteten, daß sie den doch immerhin geringen Gewichtsverlust nicht konstatieren konnten.

II. Angewandt 0,1280 g höher schmelzender Modifikation, Fp. 170°, nach mehrstündigem Erhitzen auf 110°—120°: 0,0005 g Gewichtsverlust gleich 0,4%. Fp. nach dem Erhitzen 170°.

Der geringe Gewichtsverlust bei der höher schmelzenden Form ist wohl auf anhaftende Feuchtigkeit zurückzuführen, da die Substanz lufttrocken gewogen wurde.

Daß auch beim Fällen des Natriumsalzes mit kalter Essigsäure ein Hydrat entsteht, wurde nachgewiesen durch Erhitzen des bei der Fällung entstandenen gut abgepreßten Niederschlags auf 110°—120°.

Angewandt 0,3905 g Substanz, Fp. 162°, nach längerem Erhitzen auf 110°—120°: Gewichtsverlust 0,0270 g gleich 6,92%; Fp. 170°.

Gleichzeitig geht die Farbe von gelbrot in dunkelrot über.

Auch aus dem Chlorhydrat, dargestellt durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die benzolische Lösung der höher schmelzenden Form, wurde durch Befeuchten mit Wasser ein hellrotes Pulver vom Schmelzpunkt 161° erhalten.

Nach diesen Versuchen liegt in der tiefer schmelzenden Form wohl ein Hydrat mit $^1/_3\,H_2O$ vor, welches sehr beständig ist, da erst nach mehrstündigem Erhitzen

alles Wasser abgegeben wird und Gewichtskonstanz eintritt. Es scheint jedoch auch ein Hydrat mit $1H_2O$ zu existieren, wie die Versuche mit dem aus dem Natriumsalz gefällten Oxykörper ergeben. Und zwar kann sich das Hydrat erst bei Temperaturen unterhalb 100° bilden, da beim Fällen mit kochender Essigsäure immer die höher schmelzende, d. h. die nicht hydratisierte Form fällt.

Lebenslauf.

Ich, Ernst Köppe, evangel.-luther. Konfession, wurde am 19. Dezember 1882 als Sohn des Färbereibesitzers Paul Köppe in Gera (Reuß j. L.) geboren. Ich besuchte daselbst das Städtische Realgymnasium, das ich Ostern 1901 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Nach Besuch der Universität München von Sommersemester 1901 bis Sommersemester 1902 bezog ich Wintersemester 1902 die Universität Leipzig, wo ich bis einschließlich Sommersemester 1907 immatrikuliert war; daselbst bestand ich auch das Verbandsexamen.